

3/5/1 (Item 1 from file: 351)  
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

A4

009476102  
WPI Acc No: 1993-169637/199321  
XRAM Acc No: C93-075539

Super-magnetic strain alloy - includes rare earth element(s) including yttrium, boron, carbon and/or nitrogen and iron and/or cobalt

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5051704	A	19930302	JP 9213065	A	19920128	199321 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91102493 A 19910508

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5051704	A	8	C22C-038/00	

Abstract (Basic): JP 5051704 A

Magnetostrictive superalloy comprises, at least, at rare earth element R, metal element T and other element M; the composition is formulated by RxT100-x-yMy, T is Fe or Co, M is B, C or N, x=20-60 atom % and y=30 atom % or less.

USE - Used for making magnetostrictive sensors. (Reissue of the entry advised in week 9314 based on complete specification)

Dwg.0/3

Title Terms: SUPER; MAGNETIC; STRAIN; ALLOY; RARE; EARTH; ELEMENT; YTTRIUM; BORON; CARBON; NITROGEN; IRON; COBALT

Derwent Class: L03; M26

International Patent Class (Main): C22C-038/00

International Patent Class (Additional): C22C-019/07; C22C-028/00

File Segment: CPI

3/5/2 (Item 1 from file: 347)

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04060004

ULTRA-MAGNETOSTRICTIVE ALLOY

PUB. NO.: 05-051704 JP 5051704 A]  
PUBLISHED: March 02, 1993 (19930302)  
INVENTOR(s): FUNAYAMA TOMOKI  
SAKAI ISAO  
KOBAYASHI TADAHIKO  
SAHASHI MASASHI  
APPLICANT(s): TOSHIBA CORP [000307] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 04-013065 [JP 9213065]  
FILED: January 28, 1992 (19920128)  
INTL CLASS: [5] C22C-038/00; C22C-019/07; C22C-028/00  
JAPIO CLASS: 12.3 (METALS -- Alloys); 12.2 (METALS -- Metallurgy & Heat Treating); 41.4 (MATERIALS -- Magnetic Materials)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 1080, Vol. 17, No. 361, Pg. 139, July 08, 1993 (19930708)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an ultra-magnetostrictive alloy having high Curie temperature and superior magnetostrictive properties by incorporating rare earth elements, Fe and/or Co, and at least one element among B, C, and N in specific proportions.

CONSTITUTION: An alloy having a composition represented by a general formula RXT<sub>(sub 100-)X<sub>(sub -)YMY</sub></sub> (where R means at least one kind among rare earth elements including Y, T means Fe and/or Co, M means at least one element among B, C, and N, and the symbols (X) and (Y) stand for, by atom,

20-60% and 0-30%, respectively) is used and rare earth elements and Fe or Co are melted in the above proportion and an ingot of the resulting molten metal is machined and subjected to crystal control melting in an atmosphere containing N gas, such as N gas, NH<sub>3</sub> gas, and CN gas, to incorporate N, or, an alloy containing rare earth elements and Fe or Co and further containing specific amounts of B, C, etc., is refined and an ingot of the resulting molten alloy is subjected to homogenizing heat treatment. By this method, the ultra-magnetostrictive alloy where coercive force is reduced without deteriorating magnetostrictive properties and other magnetic properties can be obtained.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-51704

(43)公開日 平成5年(1993)3月2日

(51)Int.Cl.  
C 22 C 38/00  
19/07  
28/00

識別記号  
303 S 7325-4K  
E 8928-4K  
A 8919-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁)

(21)出願番号 特願平4-13065

(22)出願日 平成4年(1992)1月28日

(31)優先権主張番号 特願平3-102493

(32)優先日 平3(1991)5月8日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 舟山 知己

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 遠井 熊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 小林 忠彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超磁歪合金

(57)【要約】

【目的】 本発明は磁歪材料のキュリー温度を向上させ、磁歪の温度特性を改善することを目的とする。

【構成】 原子%で表した一般式、(R<sub>x</sub>T<sub>y</sub>M<sub>z</sub>)<sub>1-x-y-z</sub> (RはYを含む希土類元素の1種類以上、TはFe, Coのうち少なくとも1種以上の元素、MはB, C, Nのうち少なくとも1種以上の元素、20≤x≤60, 0<y≤30)で示されることを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【詮求項1】 原子%で表した一般式:  $R_x T_{1-x-y} M_y$  ( $R$ は $Y$ を含む希土類元素のうち少なくとも1種、 $T$ は $Fe$ 、 $Co$ のうち少なくとも1種の元素、 $M$ は $B$ 、 $C$ 、 $N$ のうち少なくとも1種の元素、 $20 \leq x \leq 60$ 、 $0 < y \leq 30$ ) で示されることを特徴とする超磁歪合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁気-機械変位変換デバイス等に用いられる超磁歪合金に係わり、特にキュリー温度の向上を図った超磁歪合金に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 磁性体に外部磁場を印加した際、磁性体が変形する磁歪の応用として変位制御アクチュエータ、磁歪振動子、磁歪センサー、磁歪フィルタ、超音波遅延線等がある。従来は $Ni$ 基合金、 $Fe-Co$ 合金、フェライト等が用いられている。

【0003】 近年、計測工学の進歩および精密機械分野の発展にともない、ミクロンオーダーの微小変位制御に不可欠の変位駆動部の開発が必要とされている。この変位駆動部の駆動機構の一つとして磁歪合金を用いた磁気-機械変換デバイスが有力である。しかしながら従来の磁歪合金では、変位の絶対量が充分でなく、ミクロンオーダーの精密変位制御駆動部材料としては絶対駆動変位量のみならず精密制御の点からも満足し得るものではなかった。

【0004】 このような要求に対し、希土類-遷移金属系の磁歪合金が高磁歪材料として注目され、研究されている。(特公昭61-33892号公報、米国特許第4378258号明細書など)

【0005】 しかしながら、このような磁歪合金ではキュリー温度が十分高くなく、例えば希土類-鉄合金は低温域では磁歪特性が低下してしまい、また希土類-コバルト合金では高温環境下での使用が困難で、広範囲の温度領域で優れた磁歪特性を有する磁歪材料は得られていなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このように従来の希土類-遷移金属系の磁歪合金では、キュリー温度が十分高くなく、広範囲の温度領域で良好な磁歪特性が得られないという問題があった。本発明は以上の点を考慮してなされたものであり、キュリー温度が高く、優れた磁歪特性を持つ超磁歪合金を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、原子%で表した一般式:  $R_x T_{1-x-y} M_y$  ( $R$ は $Y$ を含む希土類元素のうち少なくとも1種、 $T$ は $Fe$ 、 $Co$ のうち少なくとも1種の元素、 $M$ は $B$ 、 $C$ 、 $N$ のうち少なくとも1種の元素、 $20 \leq x \leq 60$ 、 $0 < y \leq 30$ ) で示されるこ

2

とを特徴とする超磁歪合金である。

【0008】 前記 $Y$ は含む希土類元素( $R$ )としては、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nb$ 、 $Pm$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Cd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ 、 $Lu$ が用いられ、これらのうち少なくとも1種としては、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $TbDy$ 、 $TbH$ 、 $o$ 、 $TbPr$ 、 $SmYb$ 、 $TbDyHo$ 、 $TbDyP$ 、 $r$ 、 $TbPrHo$ が好ましい。

【0009】  $Fe$ 、 $Co$ のうち少なくとも1種の元素( $T$ )としては、 $Fe$ 及び又は、 $Co$ が用いられる。この一部を $Ni$ 、 $Mn$ 等他の遷移元素で置換することも可能であるが、過剰に置換するとキュリー温度が低下してしまうため、 $Fe$ 、 $Co$ に対し原子%で50%以下である必要がある。前記一般式における $x$ は、20未満か60を越えると、主相が減少し、磁歪特性が低下する。より好ましい $x$ は、25~40の範囲である。

【0010】 前記超磁歪合金は、一般に磁歪特性を担う主相であるラーベス相及び粒界から構成されているがM元素は主相の格子中に侵入するいわゆる侵入型元素で、遷移元素のバンド構造に変異を与え、特にd電子の磁気分極の増加及びd電子スピン間の交換相互作用を強化し、ひいては超磁歪合金のキュリー温度を向上させる。この効果は極少量のM元素の添加で得られるが、特に、上記一般式における $y$ が3以上で顕著となる。一方、含有量を増してゆくと、主相中の固溶が困難となり粒界に析出してくるが、粒界に存在した際は、抵抗率が増加し、周波数特性を向上させる。しかし、30を超えると粒界において過剰に存在することにより磁歪特性を劣化させる。より好ましい $y$ は、10~25の範囲である。

30 なお、水素、酸素、リンなども同様の侵入型元素であり、同程度の量までの含有が許容される。前記一般式におけるMがNである超磁歪合金の製造方法を以下に説明する。

【0011】 まず、所定原子比のR元素および $Fe$ 、 $Co$ の少なくとも1種の元素を調合し、高周波誘導溶解などにより溶解する。つづいて、このインゴットを切削加工等を施すことにより所望の形状の試料とした後、窒素または空気を含む気体化合物中において結晶制御溶解、例えば浮遊帯域溶解、ブリッジマン溶解を行なう。前記40 窒素または窒素を含む気体の圧力としては、0.01~1atm~10atmで行えどよく、結晶の育成速度としては0.1mm/hr~300mm/hrにすることが望ましい。前記窒素または窒素を含む気体としては、例えば窒素、アンモニアガス、シンアンガスが望ましい。

【0012】 このような方法により得られた単結晶または一方向凝固材はその結晶格子中に侵入しているものである。かかる窒素化合物は、通常、粉末状の試料を窒素雰囲気中で熱処理することにより得られるが、その場合バルク状の試料、特に一方向凝固材や単結晶を作製することは非常に困難である。これに対し、前述した方法は

3

結晶制御溶解、例えば浮遊帯域溶解、ブリッジマン溶解中に、溶湯が雰囲気中に含まれる窒素を巻き込むため、合金中に窒素が均質に取り込まれ、前記一方向凝固材や単結晶においても窒素を均質に含む合金が得られる。

## 【0013】

【作用】本発明に係わる超磁歪合金は、原子%で表した一般式: R<sub>x</sub>T<sub>y</sub>...M<sub>z</sub> (RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種、TはFe、Coのうち少なくとも1種の元素、MはB、C、Nのうち少なくとも1種の元素、20 ≤ x ≤ 60、0 < y ≤ 30) で示されるものであるため、キュリー温度が高く、優れた磁歪特性を有する。

【0014】特に、前記一般式におけるMが窒素(N)である超磁歪合金は前記窒素により希土類-鉄系ラーベス型化合物の磁気異方性に作用し、しかもその結晶組織に作用するため、磁歪特性その他の磁気特性を劣化させることなく保磁力を低減することができる。

## 【0015】

\* 【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。

## 実施例1

【0016】表1に示すような組成の合金を、アーク溶解にて作成した後、900°C、1週間の均質化熱処理を施した試料を切削加工することにより寸法が10×10×5 mmで、下記表1に示す組成の試験片(No. 1~7)とした。ここでNo. 6、7は従来のBもしくはCを含まないもので、比較例として作製している。

【0017】前記方法により作製した各試験片について、磁歪値およびキュリー温度を測定した。その結果を下記表1に併記した。なお、前記磁歪値およびキュリー温度は以下のように評価した。磁歪特性は、抗磁性ゲージを用い、磁界は対向磁極型電磁石により発生させ、2 kOe印加磁界中で評価した。なお、磁歪値はNo. 6の磁歪値を1として規格化して表示してある。キュリー温度は、磁化の温度特性より求めた。

## 【0018】

## 【表1】

No.	組成 (atm%)								磁歪値	キュリー温度 (°C)
	Tb	Dy	Fe	Co	B	C	Ni	Mn		
1	8	17	残部	-	20	-	-	-	14	420
2	9	20	残部	10	-	10	-	-	15	410
3	12	23	残部	-	-	5	-	3	17	390
4	9	25	残部	18	15	-	5	-	10	400
5	14	14	残部	-	-	10	-	4	18	410
6	-	33.3	残部	-	-	-	-	-	1	360
7	9	25	残部	-	-	-	-	-	8	370

【0019】前記表1から明らかなように本発明の超磁歪合金からなる試験片(No. 1~5)は比較例のそれ(No. 6、7)と比較してキュリー温度が高く、また磁歪値としても比較例よりも大きくなることがわかる。

【0020】さらに、本発明の超磁歪合金であるNo. 1と比較例の超磁歪合金であるNo. 6について直径10 mm、長さ30 mmのロッド状試料を作製し、変位量の周波数特性を評価した。磁界印加手段としては、空心コイルに正弦波交流を流し、定電流で周波数を可変した。変位量は、光式変位計を用い、非接触で計測し、10 Hz時の変位量で規格化した。その結果、図1に示す。

【0021】図1から明らかなように、本発明の超磁歪

合金は比較例のそれに比較して周波数に対する変位量の変化が小さく、高周波領域においても良好な変位量が得られることがわかる。

## 実施例2

【0022】下記表2に示した組成の合金をアーク溶解にて作成した後、粒径10.0 μm以下まで粉碎し1気圧窒素雰囲気中にて500°C×1時間の熱処理を行い、プレス成形後に1気圧の窒素雰囲気中にて1200°C×2時間で焼結し、Nを1.5原子%含有させた試験片(No. 8~12)とした。このようにして作製した試験片(No. 8~12)の磁歪値及びキュリー温度を、実施例1と同様の方法により求めた。その結果、下記表2に

併記した。

【0023】

\*【表2】

\*

No	組成 (atm%)								磁歪値	キュリー温度 (°C)
	Tb	Dy	Fe	Co	B	C	Ni	Mn		
8	9	25	残部	-	-	-	-	-	16	420
9	9	25	残部	10	-	-	-	-	15	410
10	17	17	残部	-	-	-	-	15	18	390
11	17	17	残部	10	-	-	10	-	12	400
12	17	17	残部	20	-	-	-	-	13	400

前記表2から明らかなように本発明の超強磁合金からなる試験片(No. 8~12)は、前述した実施例1と同様の効果が得られることがわかる。

## 実施例3

【0024】Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, Fe, Co, Mn, Al, Zr, Ni, B, Pの各成分元素を下記表3に示す組成になるように配合し、アルゴン雰囲気中でアルミナるつぼを使用して高周波誘導溶解を行って9種の合金を調製した。つづいて、前記各合金から直徑6mm, 長さ50mmの試料を切り出した後、1気圧の窒素雰囲気中にて浮遊帯域溶解を育成速度10μ

m/secの条件で行った。

【0025】得られた試料(No. 1~9)の保磁力を、振動試料型磁力計を用いてそれぞれ測定した。また、前記試料から実施例1と同様な試験片を取り出し、磁歪値及びキュリー温度を実施例1と同様の方法により求めた。これらの結果、下記表3に示した。なお、表3には窒素雰囲気中にて浮遊帯域溶解を行わない前の各合金の保磁力を併記した。

【0026】

【表3】

No	組成(原子比)	窒素処理前の保磁力(0e)	窒素処理後の保磁力(0e)	磁歪値	キュリー温度(°C)
1	Tb <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> Fe <sub>1.95</sub>	54	10	19	420
2	Sm(Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> ) <sub>2</sub>	70	16	-17	450
3	Tb <sub>0.5</sub> Dy <sub>0.3</sub> Ho <sub>0.2</sub> Fe <sub>1.95</sub>	57	12	18	410
4	Tb <sub>0.5</sub> Dy <sub>0.5</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>1.9</sub>	65	12	22	390
5	Tb <sub>0.4</sub> Dy <sub>0.6</sub> (Fe <sub>0.1</sub> Co <sub>0.2</sub> Al <sub>0.1</sub> ) <sub>1.96</sub>	62	14	17	400
6	Tb <sub>0.2</sub> F <sub>1.0</sub> Dy <sub>0.6</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> ) <sub>1.9</sub>	60	13	16	390
7	Sm <sub>0.9</sub> Er <sub>0.1</sub> (Fe <sub>0.9</sub> B <sub>0.1</sub> ) <sub>2</sub>	68	18	-15	430
8	Tb <sub>0.4</sub> Dy <sub>0.6</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> ) <sub>1.9</sub>	63	18	16	390
9	Tb <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> (Fe <sub>0.9</sub> P <sub>0.1</sub> ) <sub>1.95</sub>	58	18	18	420

【0027】前記表3から明らかなように本発明の超磁歪合金からなる試験片(No. 1~9)は10~20 Oeと低い保磁力を有し、かつ高いキュリー温度、大きい磁歪値を有することがわかる。

【0028】さらに、前記表3のNo. 1の組成からなりる窒素雰囲気中で浮遊帯域溶解して得た本発明の合金と前記表3のNo. 1の組成からなりる窒素雰囲気中で浮遊帯域溶解前の合金(比較例)から直径4mm、長さ10mmのロッド状試料を作製し、磁歪式アクチュエータに組み込み、微小変位特性を評価した。前記アクチュエータは、磁界発生手段としての空心コイルと、直流バイアス印加用永久磁石と、温度管理用スパイラル水冷パイプと、ヨークと、ステーから構成されている。測定は、前

記空心コイルに制御電流を供給し、その際の微小変位を測定した。なお、測定中は恒温槽より一定の温度に管理された冷却水を供給し、温度を一定に保持した。図2に本発明のロッド状試料による変位置の変化を、図3に比較例のロッド状試料による変位置の変化をそれぞれ示す。図2、図3から明らかなように本発明の試料は比較例の試料に比べてヒステリシスの非常に小さな変位特性が得られることがわかる。

#### 【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によればキュリー温度の高い優れた磁歪特性を有する超磁歪合金を提供することができる。特に、前記一般式におけるMが窒素(N)である超磁歪合金によれば前記窒素により希

9

土類-鉄系ラーベス型化合物の遊気異方性に作用し、しかもその結晶組織に作用するため、磁歪特性その他の磁気特性を劣化させることなく保磁力を低減することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】表1に示されるNo.1の試料片およびNo.6(比較例)の試料片の周波数特性を示す線図。\*

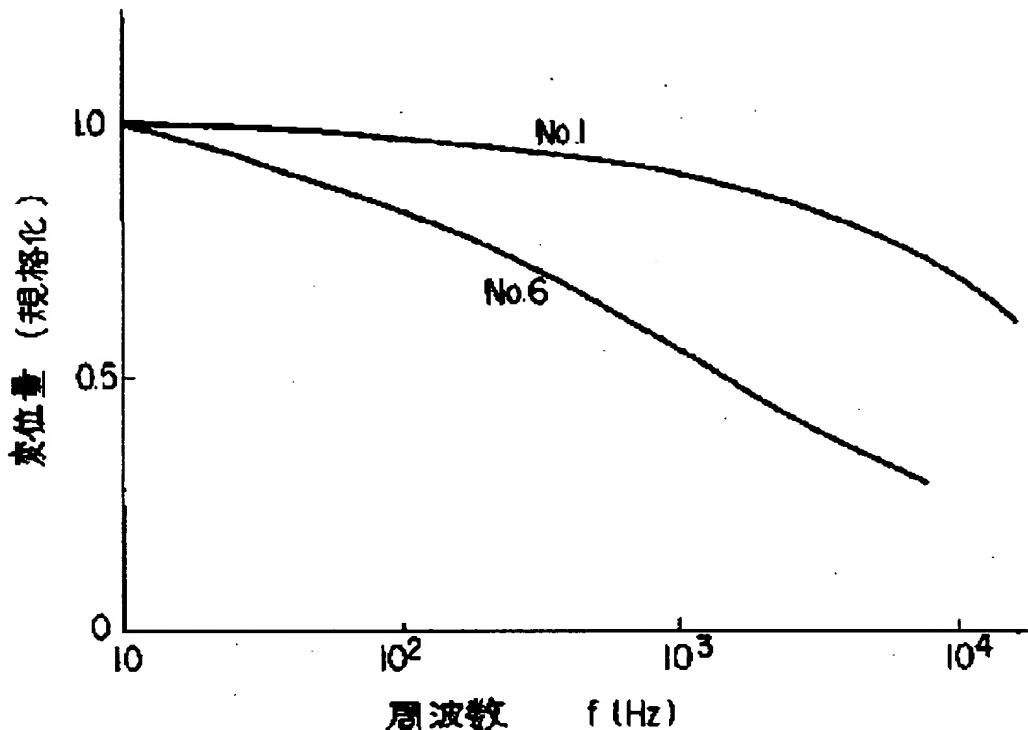
10

\*【図2】表3に示されるNo.1の組成からなり室素雰囲気中で浮遊帯域溶解して得た合金(本発明)のロッド状試料の微小変位特性を示す線図。

【図3】表3に示されるNo.1の組成からなり、室素雰囲気中で浮遊帯域溶解前の合金(比較例)のロッド状試料の微小変位特性を示す線図。

\*

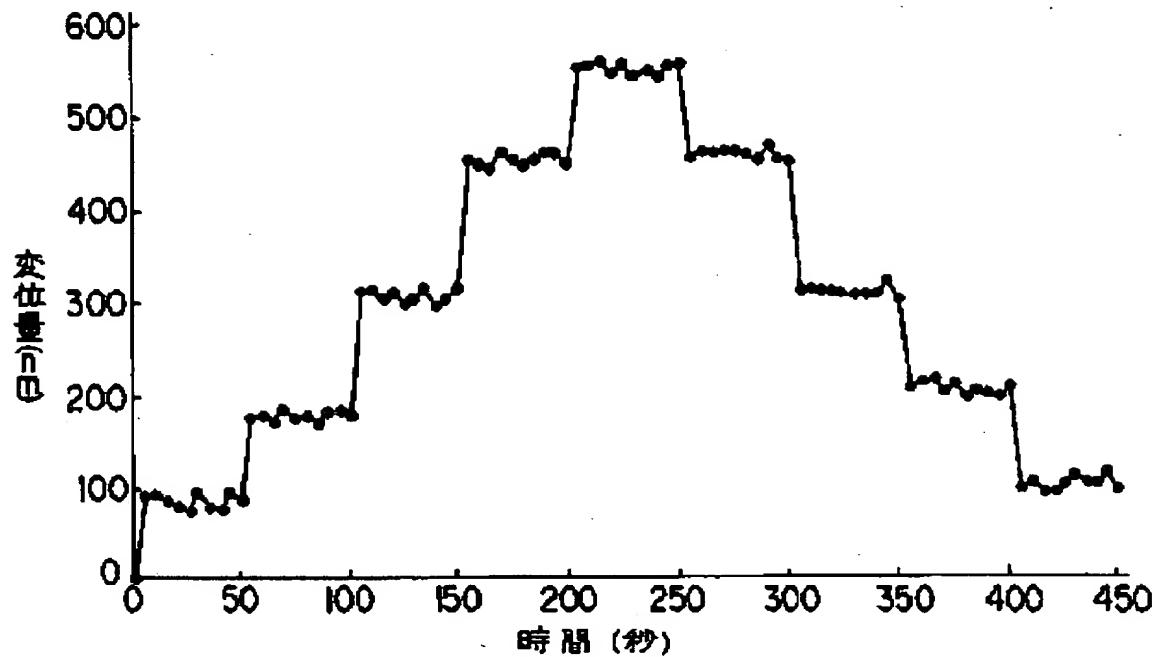
【図1】



(7)

特開平5-51704

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 佐橋 政司  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝総合研究所内